

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 79103195.8

⑤① Int. Cl.3: **C 07 D 251/34, C 08 G 18/79,**
C 08 G 18/80, C 09 D 3/72

②② Anmeldetag: 29.08.79

③① Priorität: 08.09.78 DE 2839133

⑦① Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.05.80
Patentblatt 80/10

⑦② Erfinder: **Bock, Manfred, Dr., Heydnstrasse 18, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Pedain, Josef, Dr., Haferkamp 6, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Uerdinger, Walter, Dr., Humpelrindck Strasse 41, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

④⑤ **Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten und ihre Verwendung als Isocyanatkomponente in Polyurethanlacken.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von Hexamethylen-diisocyanat in Gegenwart von quaternären Ammoniumhydroxiden als Katalysator und anschließende Abtrennung von überschüssigem, nicht umgesetztem Diisocyanat, wobei man als quaternäre Ammoniumhydroxide an Stickstoff Hydroxyalkyl-substituierte Ammoniumhydroxide verwendet, sowie die Verwendung der Verfahrensprodukte, gegebenenfalls in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen blockierter Form als Isocyanatkomponente in Polyurethanlacken.

EP 0 010 589 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Wr/bc /KU

Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden
Polyisocyanaten und ihre Verwendung als Isocyanatkomponente
in Polyurethanlacken

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren
zur Herstellung von lösungsmittelfreien, Isocyanurat-
gruppen aufweisenden Polyisocyanaten durch teilweise
Trimerisierung der Isocyanatgruppen von Hexamethylen-
5 diisocyanat.

Für lösungsmittelfreie bzw. lösungsmittelarme lichtbe-
ständige Polyurethanlacke besteht ein Bedarf an niedrig-
viskosen, farblosen oder nur wenig verfärbten Polyiso-
cyanaten mit hohem NCO-Gehalt.

10 Potentiell gut geeignet für diesen Zweck könnten niedrig-
viskose Polyisocyanate sein, die durch Polymerisierung
von Hexamethylen-diisocyanat entstehen. Hexamethylen-di-

- isocyanat ist ein technisch gut zugängliches Produkt, seine Polymerisation zu einem Polyisocyanat mit Isocyanuratgruppen ist schon lange aus der Literatur bekannt. Für eine Anwendung auf dem Gebiet der lichtbeständigen lösungsmittelfreien bzw. lösungsmittelarmen Lacke sind die nach den bekannten Herstellungsverfahren erhaltenen NCO-Gruppen tragenden Polymerisate des Hexamethylen-diisocyanats (im folgenden HDI genannt) aber nicht oder nur bedingt geeignet.
- 5
- 10 So erfüllen beispielsweise die gemäß DE-OS 2 616 415 erhältlichen HDI-Polymerisate trotz ihrer verhältnismäßig niedrigen Viskosität wegen ihrer zu Verfärbungen der Lackschichten Anlaß gebenden Eigenfarbe nicht alle an Lackpolyisocyanate für hochwertige Polyurethanlacke zu
- 15 stellenden Bedingungen. Das gleiche gilt für das in DE-AS 2 226 191 in Kolonne 5, Zeile 55 - Kolonne 6, Zeile 6 beschriebene HDI-Polymerisat. Das letztgenannte HDI-Polymerisat weist im übrigen einen hohen Anteil an dimerisiertem HDI auf. Durch
- 20 Aufspaltung dieses dimeren HDI entsteht beim Lagern des Polyisocyanats sehr leicht wieder freies HDI, so daß das Produkt nach einiger Zeit einen hohen Anteil an freiem HDI aufweist.
- Weitere bekannte Verfahren zur Polymerisation von HDI
- 25 benutzen Metallverbindungen als Katalysatoren, z.B. Alkali- oder Bleisalze. Diese Katalysatoren haben nach GB-PS 809 809 den Vorteil, daß sie zu Produkten führen, die wenig oder kein Dimeres enthalten. Die Katalyse mit

Metallverbindungen hat allerdings mehrere Nachteile. Da die Reaktion recht heftig verläuft, entstehen hochviskose, zum Teil uneinheitliche Produkte mit niedrigem NCO-Gehalt (vgl. US-PS 3 330 828 - Beispiel 6, GB-PS 952 931 - Beispiel 3 oder DE-OS 1 013 869 - Beispiel 4).

Durch die uneinheitlich verlaufende exotherme Reaktion entstehen bei der Metallkatalyse auch Gelteilchen (GB-PS 966 338), die schwierig und erst nach Verdünnen mit Lösemittel zu entfernen sind. Ein wesentlicher Nachteil der in den Veröffentlichungen als Katalysator empfohlenen Metallverbindungen ist außerdem, daß beim Abstoppen des Katalysators anorganische Salze entstehen, die im Polyisocyanat unlöslich sind und Trübungen verursachen und ebenfalls, wenn überhaupt erst nach Verdünnen mit viel Lösemittel zu entfernen sind.

Auch nach dem Verfahren der US-PS 3 211 703 ist das Reaktionsprodukt bei der Polymerisierung von HDI entweder ein Gel oder liegt in verdünnter Lösung vor, ist also für die Verwendung in lösungsmittelfreien oder lösungsmittelarmen Lacken unbrauchbar. Der US-PS 3 211 703 kann nicht entnommen werden, wie HDI zu einem flüssigen, lösungsmittelfreien Polyisocyanat trimerisiert werden könnte. Das gilt auch für die DE-OS 2 644 684. Dort wird das gleiche Katalysatorsystem aus einem Alkylenoxid und N,N'-Endoäthylenpiperazin, wie in US-PS 3 211 703 insbesondere für die Polymerisation von cycloaliphatischen Isocyanaten empfohlen. Die Lehre der DE-OS 2 644 684 geht im übrigen nicht über die Offenbarung der US-PS 3 211 703 hinaus.

In der DE-OS 2 325 826 wird zur Katalyse der Trimerisierung von Isocyanatgruppen Aziridin oder ein Aziridin-Derivat in Kombination mit einem tert.-Amin empfohlen. Außer dem Nachteil der Mitverwendung von Lösungsmitteln ist beim
5 Verfahren der letztgenannten OS besonders unvorteilhaft, daß giftige, bekanntliche karzinogene Katalysatoren eingesetzt werden müssen. Von Nachteil ist ferner die lange Inkubationszeit der Polymerisationsreaktion.

Gemäß DE-AS 1 150 080 werden als Katalysatoren zur Tri-
10 merisierung von Isocyanaten quaternäre Ammoniumhydroxide als Katalysatoren eingesetzt. Wie aus den Ausführungsbeispielen dieser Veröffentlichung ersichtlich, werden die genannten Katalysatoren praktisch nur zur Polymerisation von aromatischen Isocyanaten verwendet. Versuche,
15 nach der Lehre dieser AS aliphatische Isocyanate und insbesondere HDI zu polymerisieren, führen in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten, die als Isocyanatkomponente in hochwertigen Polyurethanlacken unbrauchbar sind. Die schlechte Eignung der in der
20 genannten AS empfohlenen Katalysatoren zur Trimerisierung aliphatischer Isocyanate geht im übrigen aus Beispiel 13 hervor, wo die Trimerisierung von n-Hexadecylisocyanat selbst nach 4-tägiger Reaktion lediglich zu einer unter
50 % liegenden Ausbeute des entsprechenden Trimerisats
25 führt.

Aus dem bisher gesagten ist ersichtlich, daß bislang noch kein technisch einfach durchführbares Verfahren bekannt geworden ist, welches die problemlose Herstel-

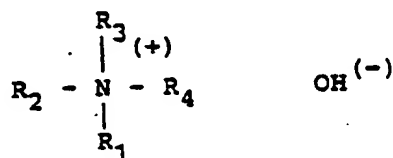
lung von praktisch farblosen, niedrigviskosen, lösungsmittelfreien, Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von HDI gestattet. Es war nun die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe konnte Überraschenderweise durch Verwendung von am Stickstoff Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumhydroxiden als Katalysator für die Trimerisierung der Isocyanatgruppen gelöst werden. Diese erfindungsgemäß aufgefundene Lösung der gestellten Aufgabe ist überraschend, da beispielsweise aus der US-PS 3 487 080 entsprechend DE-OS 1 667 309 bekannt war, daß derartige spezielle Ammoniumhydroxide selbst zur Trimerisierung des im Vergleich zu Hexamethylendiisocyanat hochreaktiven Toluylendiisocyanats (TDI) ungeeignet sind. So geht aus Tabelle 3 der genannten US-Patentschrift zweifelsfrei hervor, daß beispielsweise β -Hydroxyäthyl-trimethylammoniumhydroxid als alleiniger Katalysator für die Trimerisierung von TDI ungeeignet, da die Gelierungszeit mehr als 4320 Minuten beträgt. Entsprechend der Lehre der US-PS 3 487 080 war es daher auch unerläßlich, derartige Katalysatoren zusammen mit einer Zweitkomponente einzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfreien, Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten einer Viskosität von weniger als 10 000 mPas bei 25°C und einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als 3 Gew.-% durch teilweise Trimerisierung der Isocyanatgruppen von Hexamethylendiisocyanat in Gegenwart mindestens eines quaternären Ammoniumhydroxids als Katalysator und an sich bekannter Abtrennung von überschüssigem, nicht umgesetztem Diisocyanat und gegebenenfalls mitverwendetem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als quaternäre Ammoniumhydroxide, am Stickstoff Hydroxyalkyl-substituierte Ammoniumhydroxide verwendet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden im Unterschied zum Verfahren der DE-PS 1 150 080 als Katalysatoren am Stickstoff Hydroxyalkyl-substituierte quaternäre Ammoniumhydroxide eingesetzt.

- 5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende quaternäre Ammoniumhydroxide sind solche eines Molekulargewichts von bis zu 300, vorzugsweise 121 bis 300 der Formel



- 10 in welcher

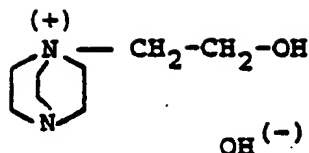
R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 20 vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 10 vorzugsweise 7 Kohlenstoffatomen oder einen gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

- 20 R_2, R_3 und R_4 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Alkylreste mit 1 bis 20 vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei zwei der genannten Reste R_2, R_3 oder R_4 auch zusammen mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls zusammen mit einem Sauerstoff- oder einem weiteren Stickstoff-Heteroatom einen heterocyclischen Ring mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen bilden können, oder wobei die Reste R_2, R_3 und R_4 jeweils für Äthylenreste stehen, die zusammen mit den quaternären Stickstoffatom und einem weiteren tertiären Stickstoffatom ein bicyclisches Triäthylen-Diamin-Gerüst bilden können,

- wobei mindestens einer der genannten Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 mindestens eine aliphatisch gebundene Hydroxylgruppe aufweist, die vorzugsweise in 2-Stellung zum quaternären Stickstoffatom angeordnet ist, wobei der Hydroxyl-substituierte Rest bzw. die Hydroxyl-substituierten Reste
- 5 außer den Hydroxyl-Substituierten auch beliebige andere Substituenten insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy-Substituenten aufweisen können.

- Besonders bevorzugte erfindungsgemäß einzusetzende quaternäre Ammoniumhydroxide sind solche der obengenannten Formel,
- 10 in welchen die Reste R_1 , R_2 und R_3 jeweils für Alkylreste der genannten Art und R_4 einen Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylrest bedeuten, in welchem die Hydroxylgruppe vorzugsweise in 2-Stellung zum quaternären Stickstoff angeordnet ist.

- 15 Beispiele geeigneter quaternärer Ammoniumhydroxide sind N-(2-Hydroxyäthyl)-N,N-dimethyl-N-(2,2'-di-hydroxymethylbutyl)-ammoniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumhydroxid, N-Methyl-2-hydroxy-äthyl-morpholiniumhydroxid, N-Methyl-N-(2-hydroxypropyl)-
- 20 pyrrolidiniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-(2-Hydroxypropyl)-ammoniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxybutyl)-ammoniumhydroxid, N-Dodecyl-tris-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumhydroxid, Tetra-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumhydroxid oder die Verbindung der Formel



die das Monoaddukt von Äthylenoxid und Wasser an 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan darstellt.

- 5 Die erfindungsgemäß einzusetzenden quaternären Ammoniumhydroxide bzw. ihre Herstellung sind bekannt. Ihre Darstellung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Äthylenoxid und tert.-Aminen in wässrigem bzw. wässrig-alkoholischem Medium (vgl. US-PS 3 995 997, 10 Kolonne 2, Zeilen 19-44).

- Wie bereits ausgeführt erübrigt sich die Mitverwendung eines weiteren Cokatalysators, obwohl prinzipiell die Mitverwendung von an sich bekannten Mannichbasen oder von keine Hydroxyalkyl-Substituenten aufweisenden quaternären Ammonium- 15 hydroxiden als zweite Katalysatorkomponente im Prinzip möglich jedoch weniger bevorzugt ist.

- Die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren werden vorzugsweise in in geeigneten Lösungsmittel gelöster Form eingesetzt. Als Lösungsmittel eignen sich je nach 20 Art des Katalysators beispielsweise Toluol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder auch Mi--

schungen dieser Lösungsmittel. Ebenso ist es möglich, Hydroxyverbindungen als Lösungsmittel für die Katalysatoren zu verwenden, die in Form sogenannter Reaktivverdünner mit in das Isocyanat eingebaut werden. Geeignet sind

- 5 Monohydroxyverbindungen: eines vorzugsweise über 99 liegenden Molekulargewichts wie z.B. Cyclohexanol, 2-Äthylhexanol oder Glykole, wie Äthandiol, Butandiol, Hexandiol, 2-Athylnexandiol-1,3. Methanol ist jedoch nicht geeignet, da es mit Hexamethylen-diisocyanat ein destillativ nicht mehr entfernbares, bei Raumtemperatur auskristallisierendes und daher eine Trübung der Verfahrensprodukte verursachendes Bisurethan bildet. Auf die Abwesenheit von Methanol muß daher bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren geachtet werden. Die genannten Lösungsmittel werden im allgemeinen in Mengen von
- 10 maximal 5 Gew.-% bezogen auf HDI, eingesetzt. In erster Näherung handelt es sich somit beim erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen um ein "Lösungsmittelfreis" Verfahren. Die gegebenenfalls mitverwendeten geringen Mengen an Lösungsmittel werden im Anschluß an die erfindungsge-
- 20 mäßige Umsetzung zusammen mit dem überschüssigen Diisocyanat destillativ entfernt, soweit sie nicht in das Verfahrensprodukt eingebaut sind. Die Mitverwendung größerer Mengen an Lösungsmitteln bei der erfindungsgemäßen Umsetzung, die im Anschluß an die Umsetzung destillativ entfernt werden,
- 25 ist wenig zweckmäßig jedoch andererseits auch nicht völlig ausgeschlossen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren gelangen die genannten Katalysatoren im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf HDI, zum Einsatz.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 10 bis 160°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, durchgeführt. Die jeweils optimal wirkende Menge an Katalysator richtet sich nach der

5 Art der eingesetzten quartären Ammoniumverbindung.

Die erfindungsgemäße Katalyse bewirkt einen gleichmäßigen, im Vorzugsbereich von 20 bis 80°C in hohem Maße selektiven Trimerisationsverlauf. Eine Inkubation nach Zugabe von Katalysator

10 tritt nicht auf. Das Temperaturmaximum bei der exothermen Polymerisation (Trimerisierung) wird nicht sprunghaft, sondern allmählich erreicht. Damit ist die Reaktion in jeder Phase gut zu kontrollieren und auch technisch einfach zu beherrschen. Eine optimale Einstellung

15 von Reaktionszeit, Ausbeute sowie Qualität des HDI-Isocyanurats wird durch die Konzentration des Katalysators erreicht. Es hat sich gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße sehr schonende Polymerisation über einen Zeitraum von vorzugsweise 2 bis 14 Stunden und anschließende destilla-

20 tive Entfernung des gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittels und des überschüssigen Diisocyanats ein praktisch farbloses Reaktionsprodukt mit einer sehr günstigen Viskosität erhalten werden kann. Innerhalb dieses Zeitraums wird ein NCO-Gehalt der Isocyanurat/HDI-

25 Lösung von 34 bis 41 %, vorzugsweise 35 bis 40 %, angestrebt, so daß Isocyanuratausbeuten zwischen 30 und 55 % erreicht werden. Die Viskosität des Endproduktes liegt dann in jedem Fall unter 10 000 mPas (25°C). Von Vorteil für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Thermoinstabilität des verwendeten Katalysators,

30 so daß die Polymerisierungsreaktion nach Erreichen des gewünschten NCO-Wertes durch Erwärmen der Isocyanuratlösung auf Temperaturen je nach Art der verwendeten Katalysatoren auf 70 bis 120°C beendet wird. Bei quartären Ammoniumverbindungen mit relativ hoher Zersetzungstemperatur ist es vorteilhaft, der Reaktion Verbindungen zuzusetzen, die die

Katalysatoren desaktivieren. Hierzu eignen sich beispielsweise anorganische Säuren wie Salzsäure, Phosphorige Säure oder Phosphorsäure, Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, Sulfonsäuren oder ihre Derivate wie Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäuremethyl- oder Äthylester und perfluorierte Verbindungen, wie beispielsweise die Nonafluorbutansulfonsäure. Im Falle einer chemischen Desaktivierung wird vorzugsweise die letztgenannte Verbindung verwendet.

5 Sie hat gegenüber den üblichen Abstoppern wie Benzoylchlorid oder Estern der p-Toluolsulfonsäure den Vorteil, ohne negativen Einfluß auf die Farbqualität des Endproduktes zu sein. Die Abstopper werden entweder in reiner Form oder gelöst in Lösungsmitteln wie Alkohole oder Dimethylformamid eingesetzt. Überraschenderweise ist im

10 Falle einer Anwendung der genannten Inhibitoren festzustellen, daß zum Abstoppen weit unterhalb der Äquivalenz liegende Mengen von 1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 20 %, der Theorie erforderlich sind. Die Vermutung liegt nahe, daß neben der zu erwartenden Desaktivierung durch Salz-

15 bildung in übergeordnetem Maße eine durch die Inhibitoren eingeleitete Zerfallsreaktion der verwendeten Katalysatoren in unwirksame Bestandteile stattfindet. Die Beendigung der Trimerisation nach dem erfindungsgemäßen

20 Verfahren entweder thermisch oder in der geschilderten Weise durch weniger als äquivalente Mengen an Inhibitoren hat zur Folge, daß Trübungen bei den erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten selbst in größeren Verdünnungen mit den in der Lacktechnik gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht

25 auftreten. Bevorzugt wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Verwendung von Katalysatorenengiften verzichtet und der Katalysator, wie beschrieben, thermisch

30 desaktiviert.

Die Tatsache, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Des-

Le A 19 060

aktivierung des Katalysatorsystems keinen bzw. nur sehr wenig Abstopper benötigt, ist gegenüber allen anderen bekannten Verfahren ein wesentlicher Vorteil.

5 Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist von Bedeutung, daß möglichst reines HDI eingesetzt wird, das am besten destilliert und farblos ist.

Im folgenden werden einige allgemeine Arbeitsvorschriften für das erfindungsgemäße Verfahren gegeben:

- 10 1. HDI wird in einem Dreihalskolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und bei 20 bis 25°C unter Rühren nacheinander mit den entsprechenden Mengen an Katalysator und versetzt.
Mit Zugabe der Ammoniumverbindung setzt die Trimerisation ein, wobei die Temperatur zunächst innerhalb von
15 15 Minuten auf 30 bis 35°C und hiernach langsam innerhalb von 30 bis 90 Minuten auf 40°C - 60°C ansteigt. Diese Temperatur wird während der Trimerisation aufrechterhalten. Die Abnahme des NCO-Gehaltes wird durch Titration bestimmt. Nach 4 bis 6 Stunden, wenn der
20 angestrebte NCO-Wert erreicht ist, wird die Trimerisation entweder durch kurzzeitiges Erhitzen auf 120°C oder durch Zugabe einer geringen Inhibitormenge beendet. Die klare, fast farblose Flüssigkeit wird hiernach durch Dünnschichtdestillation im Hochvakuum aufgearbeitet und von überschüssigem HDI und gegebenenfalls mitverwendetem Lösungsmittel befreit. Als Endprodukt erhält man ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes, klares Polyisocyanat.
25

2. Bei einer weiteren Verfahrensvariante gelangen HDI und Katalysator in einem für die Trimerisation geeigneten Verhältnis über Dosierpumpen in eine Mischkammer und von hier in eine Reaktionskaskade mit einer vorgegebenen Temperatur von 50-70°C, vorzugsweise 55°C. Der angestrebte NCO-Gehalt, der sich rasch in der Kaskade einstellt, wird vorzugsweise über die Katalysatordosierung geregelt. Im letzten Teil der Kaskade wird im entsprechenden Verhältnis eine Abstopperlösung eingetragen oder die Reaktion auf thermischem Weg durch Erhitzen auf 120°C beendet. Von hier gelangt die Polymerisatlösung in einen Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des überschüssigen HDI.

- Die beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verfahrensprodukte weisen bei 25°C eine unter 10.000 mPas liegende Viskosität und einen NCO-Gehalt von 18 bis 24, insbesondere von 20 bis 23 Gew.-% auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem Stand der Technik wesentliche Vorteile:

- Die dem Verfahren zugrundeliegende Polymerisationsreaktion kann bei einer niedrigen Temperatur schwach exotherm in kurzer Zeit durchgeführt werden, d.h. sie ist energiesparend und gleichzeitig sehr leicht zu beherrschen. Die Katalysatoren können thermisch bzw. mit einer sehr kleinen Menge eines Abstoppers, die weniger als der äquivalenten Menge entspricht, deaktiviert werden. Die Verfahrensprodukte sind stabil und spalten beim Lagern kein freies HDI ab, da sie praktisch keine Uretdion-Gruppen enthalten. Es ist praktisch farblos und weist einen hohen NCO-Gehalt und eine niedrige Viskosität auf. Insbesondere die geringe Eigenfarbe der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte ermöglichen ihren Einsatz als Isocyanat-Komponente in hochwertigen Polyurethanlacken. Be-

sonders gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte für die Herstellung von lösungsmittelfreien bzw. -armen Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanlacken. Dabei können die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte
5 sowohl als solche als auch in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen blockierter Form zum Einsatz gelangen.

Bevorzugte Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls in blockierter Form vorliegenden Ver-
10 fahrensprodukte bei der Herstellung von Polyurethanlacken sind die in der Polyurethanlacktechnik an sich bekannten Polyhydroxypolyester und -äther, Polyhydroxypolyacrylate und gegebenenfalls niedermolekularen, mehrwertigen Alkohole. Auch Polyamine, insbesondere in blockierter Form als Polyketimine oder Oxazolidine sind denkbare
15 Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte. Die Mengenverhältnisse, in welchen die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls blockierten Polyisocyanate und die genannten Reaktionspartner bei der Herstellung
20 von Polyurethanlacken umgesetzt werden, werden im allgemeinen so gewählt, daß auf eine (gegebenenfalls blockierte) Isocyanatgruppe 0,8-3, vorzugsweise 0,9-1,1, Hydroxyl-, Amino-, und/oder Carboxylgruppen entfallen.

Zur Beschleunigung der Aushärtung können in bekannter Weise
25 die in der Isocyanatchemie üblichen Katalysatoren verwendet werden, wie z.B. tert. Amine wie Triäthylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyl dimethylamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiäthylen-triazin, N,N'-Endoäthylenpiperazin, N,N'-Dimethylpiperazin

usw., Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-Äthylcaproat, Zinn(II)-2-Äthylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Molybdänglykolat usw..

- 5 Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte in Einbrennlacken werden die NCO-Gruppen ganz oder teilweise in bekannter Weise blockiert. Das Polyisocyanat wird mit einem geeigneten Blockierungsmittel, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur (z.B. 40 bis 140°C) gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie z.B. tert.-
10 Amine, Metallsalze wie Zink-2-Äthylcaproat, Zinn(II)-2-Äthylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat oder Alkali-phenolat umgesetzt.

Geeignete Blockierungsmittel sind beispielsweise:

- 15 Monophenole wie Phenol, die Kresole, die Trimethylphenole, die tert. Butylphenole; tertiäre Alkohole wie tert. Butanol, tert.-Amylalkohol, Dimethylphenylcarbonol; leicht Enole bildende Verbindungen wie Acetessigester, Acetylaceton, Malonsäurederivate wie Malonsäurediester mit 1 bis 8 C-Atomen in den Alkoholresten; sekundäre aromatische
20 Amine wie N-Methylanilin, die N-Methyltoluidine, N-Phenyltoluidin, N-Phenylxyloidin; Imide wie Succinimid; Lactame wie ϵ -Caprolactam, γ -Valerolactam; Oxime wie Butanonoxim, Cyclohexanonoxim; Mercaptane wie Methylmercaptan, Äthylmercaptan, Butylmercaptan, 2-Mercaptobenzthiazol,
25 α -Naphthylmercaptan, Dodecylmercaptan, Triazole wie 1H-1,2,4-Triazol.

Zur Herstellung der Lackbindemittel werden gegebenenfalls

blockiertes Polyisocyanat, polyfunktioneller Reaktionspartner, Katalysator und gegebenenfalls die üblichen Zusätze, wie z.B. Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe und Verlaufmittel miteinander auf einem üblichen Mischaggregat, wie z.B. auf einer Sandmühle entweder mit oder ohne Lösungs- und Verdünnungsmittel gut vermischt und homogenisiert.

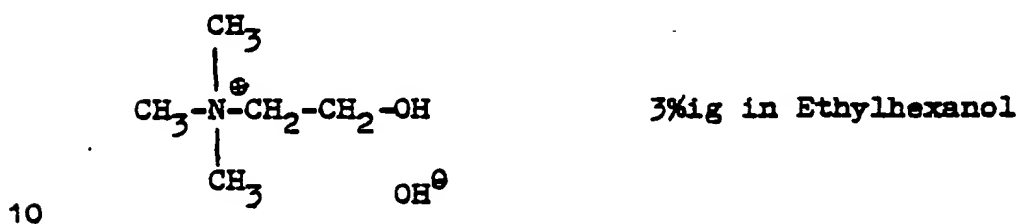
Die Anstrich- und Überzugsmittel können in Lösung oder aus der Schmelze, oder in fester Form nach den üblichen Methoden wie z.B. Streichen, Rollen, Gießen, Spritzen, dem Wirbelsinterverfahren oder dem elektrostatischen Pulversprühverfahren auf den zu beschichtenden Gegenstand aufgebracht werden.

Die die erfindungsgemäßen Polyisocyanate enthaltenden Lacke ergeben Filme, die überraschend gut auf metallischem Untergrund haften, besonders lichtecht, wärmefarbstabil und sehr abriebfest sind. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch große Härte, Elastizität, sehr gute Chemikalienbeständigkeit, hohen Glanz, ausgezeichnete Wetterbeständigkeit und gute Pigmentierbarkeit aus.

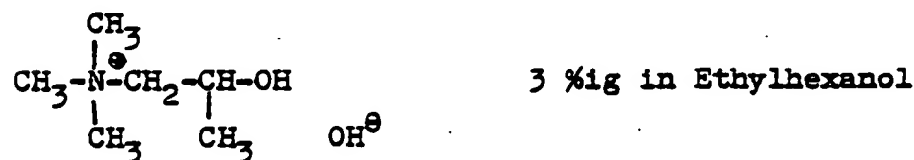
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Prozentangaben betreffen Gewichtsprozente.

5 In den folgenden Beispielen werden Katalysatorlösungen I, II, III eingesetzt. Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt in einem wäßrigen Medium wie in US-PS 3 995 997 angegeben. Durch schonende Destillation im Hochvakuum wurden Wasser und andere flüchtige Bestandteile von den Ammoniumhydroxiden abgetrennt und diese danach in 2-Ethylhexanol aufgenommen.

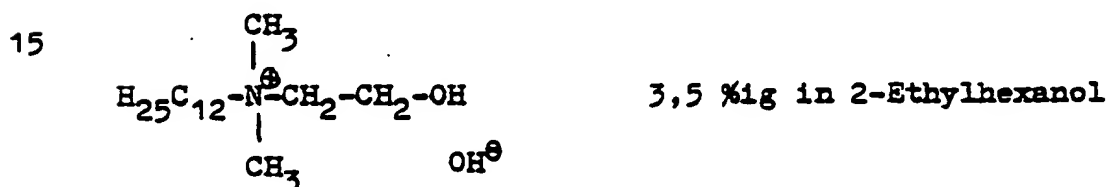
Katalysatorlösung I



Katalysatorlösung II



Katalysatorlösung III



Beispiel 1

50,5 kg Hexamethylen-diisocyanat werden bei 40°C vorgelegt und mit 750 ml Katalysatorlösung I versetzt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion (Temperaturanstieg auf 43 bis 48°C, 1 Std) beträgt der NCO Gehalt der Flüssigkeit ca. 47 %. Das Reaktionsgefäß wird nun auf 47 bis 50°C geheizt, wobei sich im Reaktionsgefäß eine Temperatur von 53 bis 56°C einstellt. Der NCO-Gehalt des Produkts nimmt nun in der Stunde um ca. 1,2 % ab.

Bei einem NCO-Gehalt von 40 bis 41 % wird die Reaktion durch schnelles Aufheizen des Gemischs auf 120°C unterbrochen.

Nach Filtration des Rohprodukts und Dünnschichtdestillation erhält man 15 kg eines farblosen flüssigen Polyisocyanats. NCO-Gehalt 21,8 %, Viskosität (25°C): 2100 mPas, Gehalt an monomerem HDI: 0,3 %.

Beispiel 2

In eine Kaskade, bestehend aus einem Mischgefäß und zwei beheizbaren Reaktionsgefäßen werden gleichzeitig 1,344 kg HDI und 45 ml der Katalysatorlösung II eingepumpt. Im Mischgefäß stellt sich eine Temperatur von 35°C ein, während das erste Reaktionsgefäß auf 55°C und das zweite auf 60°C geheizt wird. Während der kontinuierlich ablaufenden Reaktion wird der Verlauf der Polymerisation durch Bestimmungen des NCO-Gehalts und des Brechungsindex kontrolliert. Im ersten Reaktionsgefäß stellt sich ein NCO-Gehalt von 44,5 bis 45,5 % ein, im zweiten Reaktionsgefäß ein NCO-Gehalt von 38 bis 40 %.

Die mittlere Verweilzeit in der Kaskade beträgt 4 Stunden. Das

- 5 Rohprodukt wird über einen Vorverdampfer und eine Destillation apparatur ausgetragen. Im Vorverdampfer wird bei einer Temperatur von 100 bis 120°C der Katalysator thermisch deaktiviert und ein Teil des überschüssigen HDI abdestilliert. In der Dünnschichtdestillationsapparatur wird bei einer Temperatur von 140 bis 160°C im Vakuum festliches HDI abdestilliert.

Das Produkt dieses kontinuierlichen Herstellungsprozesses ist praktisch farblos. Es ist klar und dünnflüssig.

- 10 NCO-Gehalt: 21,0 %
monomeres HDI: 0,25 %
Viskosität (25°C): 3200 mPas.

Beispiel 3

- 15 Wie im Beispiel 1 werden 1344 g Hexamethylen-diisocyanat bei 45°C vorgelegt und durch Vermischen mit 50 g Katalysatorlösung III die Trimerisierungsreaktion eingeleitet. Innerhalb von 2 Stunden steigt die Temperatur auf das Maximum von 57°C. Es wird danach noch 2 Stunden auf 60°C nachgehitzt und noch weitere 5 g Katalysatorlösung III zugefügt.
- 20 Der NCO-Gehalt des Rohprodukts beträgt dann 41 %. Bei weiterem Erhitzen ist keine Abnahme des NCO-Gehalts mehr zu beobachten.

- 25 Nun wird die Hälfte der Reaktionsmasse schnell aufgeheizt und zur thermischen Abstopfung von Katalysatorresten 15 Minuten bei 100°C gehalten. Anschließend wird überschüssiges HDI über einen Dünnschichtverdampfer abdestilliert. Das Sumpfprodukt ist klar und hat eine schwach gelbliche Färbung.

NCO-Gehalt: 21,9 %
Viskosität (25°C): 3000 mPas,
Gehalt an monomerem HDI: 0,5 %.

Die zweite Hälfte des Rohprodukts wird mit der Lösung von 0,2 g Nonafluorbutansulfonsäure in 1 ml Dimethylformamid versetzt und dann der Dünnschichtdestillation unterworfen. Auch nach dieser Verfahrensweise erhält man ein dünnflüssiges, hell gefärbtes Produkt mit einem NCO-Gehalt von 22, 1 %.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von lösungsmittelfreien,
Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten einer
Viskosität von weniger als 10 000 mPas bei 25°C und
5 einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als
3 Gew.-% durch teilweise Trimerisierung der Isocyanat-
gruppen von Hexamethyldiisocyanat in Gegenwart min-
destens eines quaternären Ammoniumhydroxids als Kata-
10 lysator und an sich bekannter Abtrennung von über-
schüssigem, nicht umgesetztem Diisocyanat und gege-
benenfalls mitverwendetem Lösungsmittel, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man als quaternäre Ammoniumhydroxide,
am Stickstoff Hydroxyalkyl-substituierte Ammoniumhy-
droxide verwendet.
- 15 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Katalysator ein , Hydroxyalkyl-Substituenten auf-
weisendes quaternäres Ammoniumhydroxid verwendet.

- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trimerisierungsreaktion nach Erreichen des gewünschten NCO-Wertes durch Erwärmen auf 70 bis 120°C abbricht.
- 5 4.) Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 3 erhältlichen Verfahrensprodukte, gegebenenfalls in mit Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen blockierter Form als Isocyanatkomponente in Polyurethanlacken.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0010589

Nummer der Anmeldung

EP 79 103 195.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 1 667 309</u> (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) * Seite 11, Tabelle 3, Zeilen 11, 14 bis 16 *	1,4	C 07 D 251/34 C 08 G 18/79 C 08 G 18/80 C 09 D 3/72
A	<u>US - A - 3 892 687</u> (BECHARA et al.) * Spalte 2, Zeilen 19 bis 47 *	1,2	
	<u>US - A - 3 010 963</u> (ERNER) * Spalte 1, Zeilen 22 bis 55 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
D,A	<u>DE - B2 - 2 226 191</u> (BAYER) * Spalte 3, Zeilen 32 bis 37 *	1,4	C 07 D 251/34 C 08 G 18/00 C 09 D 3/00
A	<u>DE - A1 - 2 707 656</u> (BAYER) * Patentanspruch 2; Beispiel 1; Seite 5, Zeilen 13 bis 16, Seite 4, Zeile 17 *	3,4	
A	<u>DE - A1 - 2 641 380</u> (BAYER) * Patentanspruch 1 *	3	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
D,A	<u>DE - B - 1 150 080</u> (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Spalte 1, Zeilen 46 bis 48, Spalte 2, Zeilen 36/37 *		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 23-01-1980	Prüfer KRAIL



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0010589

EP 79 103 195.8

- page 2 -

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p>US - A - 3 988 267 (BECHARA et al.)</p> <p>* Spalte 2, Zeile 51 bis Spalte 3, Zeile 3, Spalte 3, Zeile 31 *</p> <p>-----</p>	1,2	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL)</p>